

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010051801 **Image available**

WPI Acc No: 1994-319512/ 199440

XRAM Acc No: C94-145441

XRPX Acc No: N94-250985

Magnetic toner for electrophotography, improving fluidity - comprises
binder resin of non-linear polyester resin and polystyrene- polyacrylic
copolymer and magnetic particles, with added hexamethyl di-siloxane

Patent Assignee: HITACHI METALS LTD (HITK)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6242630	A	19940902	JP 9351439	A	19930217	199440 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9351439 A 19930217

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6242630	A	7	G03G-009/083	

Abstract (Basic): JP 6242630 A

The toner comprises, at least, binder resin, consisting of the
non-linear polyester resin of 20 wt.% or more and styrene-acrylic
copolymer of 80 wt.% or less, and the magnetic particles. The silica,
made hydrophobic by hexamethyl disiloxane, is used at 0.1-2.0 wt.pts.
per 100 pts. wt. toner particles.

USE/ADVANTAGE - For using in 'feed development'. Improves
fluidity and surface characteristics of the toner.

Dwg.1/3

Title Terms: MAGNETIC; TONER; ELECTROPHOTOGRAPHIC; IMPROVE; FLUID; COMPRISE
; BIND; RESIN; NON; LINEAR; POLYESTER; RESIN; POLYSTYRENE; POLYACRYLIC;
COPOLYMER; MAGNETIC; PARTICLE; ADD; HEXA; METHYL; DI; SILOXANE

Derwent Class: A89; E11; E36; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/083

International Patent Class (Additional): G03G-009/08; G03G-009/087

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-C04; A04-F01A; A05-E08; A07-A04D; A12-L05C2;
E05-E02B; E31-P03; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0218 0231 1288 2580 2682 2806 2808 3182 0305

Polymer Fragment Codes (PF):

001 017 04- 040 143 146 51& 575 583 584 609 658 659 725

002 017 034 04- 040 055 056 609 658 659 725

Chemical Fragment Codes (M3):

01 B114 B702 B720 B831 C108 C800 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M730
M782 M903 M904 M910 N153 Q348 R043 R01694-Q

02 B414 B712 B720 B744 B798 B832 M210 M211 M250 M283 M320 M411 M510
M520 M530 M540 M620 M730 M782 M903 M904 N153 Q348 R043 R06886-Q

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 017; P0839-R F41 D01 D63; P0840 P0839 F41 D01 D63

002 017; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; Q9999 Q6791; K9745-R; ND01

003 017; B9999 B5005 B4977 B4740

<02>

001 017; G0260-R G0022 D01 D12 D10 D51 D53; R00708 G0102 G0022 D01 D02
D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D88; H0011-R; P1741 ; P0088

002 017; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; Q9999 Q6791; K9745-R; ND01

Derwent Registry Numbers: 1694-S; 1694-U

Specific Compound Numbers: R01694-Q; R06886-Q

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-242630

(43) 公開日 平成6年(1994)9月2日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/083				
9/087				
9/08		8305-2H	G 0 3 G 9/ 08	1 0 1 3 2 5
審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平5-51439	(71) 出願人	000005083 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)2月17日	(72) 発明者	朝苗 益実 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式 会社熊谷工場内
		(72) 発明者	落合 正久 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式 会社熊谷工場内
		(72) 発明者	木村 文雄 埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式 会社熊谷工場内
		(74) 代理人	弁理士 牧 克次

(54) 【発明の名称】 磁性トナー

(57) 【要約】

【目的】 小粒径の磁性トナーを使用するフィード現像法等で、高画質の画像形成ができるトナー粒子の表面性及び流動性を向上させた磁性トナーの提供。

【構成】 結着樹脂は、結着樹脂量の20重量%以上の非線状のポリエステル樹脂と80重量%以下のスチレン-アクリル系共重合体とからなる混合体とする。磁性トナーは、少なくともこの結着樹脂と磁性粉とを乾式混合し、加熱混練、冷却固化させて粉碎・分級して調製する。一方、ヘキサメチルジシラザンの20%のn-ヘキサン溶液をシリカと攪拌しながら滴下し、さらに攪拌後乾燥して得られた疎水化処理済のシリカを、上記磁性トナー100重量部に対して0.1～2.0重量部添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂と磁性粉とを少なくとも含み、この結着樹脂が重量比で結着樹脂量の20重量%以上の非線状のポリエステル樹脂と80重量%以下のスチレン-アクリル系共重合体からなるトナー粒子を含有し、前記トナー粒子100重量部に対してヘキサメチルジシラザンにより疎水化処理されたシリカが0.1~2.0重量部添加されていることを特徴とする磁性トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フィード現像法等に使用される粒径の小さい磁性トナーに関し、特に磁性トナー粒子の流動性及び表面性の向上を図ったものである。

【0002】

【従来の技術】従来、複写機やプリンター等に使用される電子写真方式の画像形成方法では、帯電した感光体表面に光像露光により静電荷潜像を形成し、この静電荷潜像にトナーを付着させて現像を行っている。現像後は、現像により形成されたトナー像を用紙上に転写し、その後熱や圧力等で定着して複写を行っている。この電子写真方式にも、コロナ帯電器により感光体表面を帯電させ、感光体表面に対面配置した露光器により光像露光を行い、潜像を形成した後、現像剤によりトナー像を形成する方式がある。この方式が従来広く使用されている方式であるが、これに対して、帯電した透明感光体表面に、透明感光体の内側背面から光像露光を行って感光体表面に潜像を形成し、潜像形成とほぼ同時に現像剤でトナー像を現像する背面露光法という方式もある。

【0003】これらの方式は、いずれも感光体がドラム状に形成されて、このドラム状の感光体が回転しながら、帯電、潜像形成、現像、その後の転写等の工程を一巡するようになっている。これに対して、感光体がベルト状に形成され、帯電したベルト上に光像露光により潜像が形成され、形成された潜像上に現像剤が搬送されて現像される方式が最近開発されている。これは、フィード現像法と呼ばれる方式である。従来の方式では潜像の形成された感光体表面と現像剤を搬送するマグネットロールのスリーブとの間にわずかなギャップが設けられているが、このフィード現像法ではスリーブと感光体表面の間には現像剤の薄い層を介して接触している。現在、この方式に使用される現像剤として一成分の磁性トナーの検討が行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このフィード現像法では、マグネットロールのスリーブ上に極僅かな隙間で対面保持されたブレードにより、スリーブ上に磁性トナーの薄層が均一に形成できるようになっており、画質の向上を目的として小粒径の磁性トナーの使用が検討されている。一般に、小粒径の磁性トナーを使用することによって、画質のきめの細かさ（解像度）は向上するが、一

方でカブリ等が発生し易くなるといわれている。これは、通常の粉砕法により製造される小粒径の磁性トナー粒子の表面がでこぼこで、表面性や流動性が悪くトナー同士が凝集し易い等のためと考えられている。ここで、表面性とは丸い粒子表面の滑らかさを、流動性とは多数の粒子が全体として互いに凝集せずにさらさらと流れるその流れ易さを意味するものである。

【0005】実際に小粒径の磁性トナーをフィード現像法に使用すると、磁性トナーの粒径が小さくなるにつれて磁性トナー同士の帯電凝集が起こり易くなり、スリーブ上に対面配置されたブレードの周囲に磁性トナーの塊ができ、このためにスリーブ上に磁性トナーの均一な薄層が形成されず、潜像現像の画像ムラ等の原因につながる事が確認されている。また、一般に磁性トナー全体の流動性が高くなるにつれ、形成される画像にカブリ等の障害の発生が少なくなることが分かっている。そのため、疎水性シリカ等を磁性トナーに添加することによって流動性を改善する試みがなされているが未だ十分ではない。そのため、近年の高画質化の傾向に対応するトナー粒子の小粒径化に対しては、上記トナー粒子の表面性及び流動性の改善が必須課題で、その対策が強く望まれている。

【0006】そこで本発明は、小粒径の磁性トナーを使用するフィード現像法等で高画質の画像形成ができるように、トナー粒子の表面性及び流動性を向上させた磁性トナーの提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、結着樹脂と磁性粉とを少なくとも含み、この結着樹脂が重量比で結着樹脂量の20重量%以上の非線状のポリエステル樹脂と80重量%以下のスチレン-アクリル系共重合体からなるトナー粒子を含有し、前記トナー粒子100重量部に対してヘキサメチルジシラザンにより疎水化処理されたシリカが0.1~2.0重量部添加する。結着樹脂として非線状のポリエステル樹脂を結着樹脂量の20重量%以上含むとしたのは、結着樹脂量の20重量%以上の非線状ポリエステル樹脂が結着樹脂に含まれると、非線状のポリエステル樹脂同士が架橋し、磁性トナー全体としての機械的強度が増加して潰れにくくなり、磁性トナー粒子の表面性が長時間の使用でも維持されるからである。

【0008】結着樹脂としてのスチレン-アクリル系共重合体の含有量を結着樹脂量の80重量%以下としたのは、上記ポリエステル樹脂の結着樹脂量の20重量%以上の存在によって磁性トナー粒子の機械的強度を保証すると同時に、結着性の維持のため价格的に安い樹脂を混在させるためである。ポリエステル樹脂には、転写後の定着性等の理由から、1種又は2種以上のポリオールと、1種又は2種以上のポリカルボン酸とから生成される分枝状のポリマー骨格を有する、いわゆる非線状のポ

リエステル樹脂を使用しなければならない。

【0009】非線状ポリエステル樹脂の軟化点は環球法で測定した場合100~150℃の範囲内が好ましく、さらにDSC法により測定されたガラス転移点が50℃以上であることが好ましい。また、180℃の溶融粘度が $10^2 \sim 10^4$ ポイズの範囲内にあることが好ましい。10²ポイズ未満の溶融粘度ではトナー粒子の粒形が丸くならず、10⁴ポイズより大きいとトナー製造時における混練が困難となり、保存安定性も低下する。

【0010】この非線状ポリエステル樹脂は、ポリオールとポリカルボン酸の重縮合反応から合成されるものであり、合成成分のポリオールとポリカルボン酸の少なくとも1種を3価以上のものにするにより、生成するポリマー骨格を分枝状にすることができる。使用されるポリオールのうちジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ブテンジオール、ジエチレングリコール、p-ジ(ヒドロキシメチル)ベンゼン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(略称:ビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(2,3,5,6-テトラプロモ-ヒドロキシフェニル)ブタン、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等がある。このうちビスフェノール類が好ましく、さらにはエーテル化ビスフェノール類が好ましい。

【0011】また、3価以上のポリオールには、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールソルビトール、グリセロール、1,2,5-ペンタントリオール、2-メチルプロパントリオール、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,2,3,6-ヘキサンテトラオール、1,4-ソルビタン、グリコース、ラクトース、ショ糖、ポリオキシエチレン(10)ソルビトール、ポリオキシエチレン(4)1,4-ソルビタン、ポリオキシエチレン(30)ペンタエリスリトール、ポリオキシプロピレン(5)1,2,3,4,6-ヘキサンペントール等があるが、特にアルコキシ化ポリオールが好ましい。

【0012】使用されるポリカルボン酸のうちジカルボン酸としては、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、マロン酸、シクロヘキサジカルボン酸、メサコニン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、アジピン酸、セバチン酸及びこれらの酸無水物、低級アルキルエステルとリノレイン酸の二量体、その他の2価の有機酸単量体等が挙げら

れるが、この中でもフマル酸、イソフタル酸及びマレイン酸が好ましい。

【0013】3価以上のポリカルボン酸としては、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,2,4-ブタントリカルボン酸、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸、エンボール三量体酸等がある。

【0014】磁性トナーに使用する磁性粉には、フェライト、鉄粉、マグネタイト、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す元素を含む合金、又は化合物を使用する。磁性トナー中の磁性粉の含有量は、10~70重量%の範囲内が好ましい。これは、磁性粉の含有量が10重量%未満では磁性トナーの磁力が低下し、70重量%より大きいと混練される樹脂の量が少なく潰れ易くなり、磁性トナーの粒形が凹凸で表面性が悪くなり易いためである。さらに好ましくは、この磁性粉の含有量は20~60重量%の範囲内である。また荷電制御剤としては、正の摩擦帯電性ニグロシン染料又は負の摩擦帯電性の金属錯体等が使用できるが、好ましくは非架橋タイプの例えば、ニグロシン系染料がよい。さらに、必要に応じて着色剤を加えても構わない。

【0015】さらに、上記成分を用いて磁性トナーを製造する場合は、粉碎過程で、特に強い衝撃を加えて粉碎しないようにすることが、得られた磁性トナーにストレス(歪み:磁性トナー粒子表面の凹凸)が少ないので好ましい。磁性トナー粒子にストレスが多い場合は、ポリエステル樹脂の軟化点付近の温度に設定した炉又は熱気流中に上記トナーをいれて、ストレスの除去(アニーリング)を行うことが好ましい。このアニーリングにより、実際に現像剤として使用するときの磁性トナーの潰れにくさが異なるためである。

【0016】また、磁性トナーの体積固有抵抗は $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ より大きく、体積平均粒径は $5 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、摩擦帯電量は $10 \sim 50 \mu\text{C/g}$ であることが好ましい。体積固有抵抗は、内径3.05mmのテフロン(商品名)製のシリンダーに試料を10数mg充填し、0.1Kgの荷重下DC4KV/cmの電場で測定する。粒径は粒度分析計(コールターエレクトロニクス社製 コールターカウンターモデルTA-II)を用いて測定する。摩擦帯電量はブローオフ摩擦帯電量測定器(東芝ケミカル社製 TB-200型)を用い、標準キャリア(日立金属社製KBN-100)と磁性トナーとを混合し(磁性トナー濃度5重量%)測定する。

【0017】得られた磁性トナー粒子100重量部に対

して、ヘキサメチルジシラザンにより処理を施したシリカを0.1~2.0重量部添加するのは、磁性トナー全体の流動性を向上させるためである。ヘキサメチルジシラザンでシリカを処理することによりシリカの疎水性が、未処理のシリカより高くなるのである。疎水性シリカは、シリカ表面のシラノール基の水素を他の疎水性を有する基と置換したものである。この置換した疎水性基の種類により疎水化度が異なっている。例えば、複写機用のトナーに使用される疎水性のシリカ（例えばアエロジルR972（日本アエロジル社製）等）には、 $(CH_3)_2SiO_2$ のような基がシリカ表面のシラノール基の一部と置換されて図1のように結合されている。

【0018】しかし、疎水性のシリカ表面のシラノール基の全部が上記のように疎水性基と結合しているのではなく、研究によれば疎水性のシリカ粒子表面のシラノール基の約70%程度であることが知られている。従って、残りの約30%程度のシラノール基はそのまま残っており、個々の疎水性のシリカ粒子の表面のシラノール基の-OHが互いに水素結合を起こすことにより、疎水性のシリカ粒子同士が凝集するものと考えられる。従って、疎水性シリカをトナーに添加することによりトナー全体の流動性は向上するが、トナー粒子Tの表面は上記疎水性シリカ粒子がいくつか凝集したでこぼこのシリカの塊1で覆われることとなり、トナー粒子Tの表面がでこぼこして、いわゆる表面性が悪くなると考えられる。この様子を図2(a)に模式的に示した。

【0019】さらに、トナー表面を覆う疎水性シリカのシラノール基の-OHが空気中の水分とさらに水素結合を起こし湿気を吸収するため、高湿度状態では磁性トナーの流動性も悪くなると考えられる。また、通常の疎水性シリカの製造工程では強酸を使用するため、その強酸の陰性基が残存する場合は特に帯電性が高くなり（例えば Cl^- 等）、不均一帯電を生じたり帯電凝集の原因となると考えられる。一方、本発明におけるようにシリカをヘキサメチルジシラザンで処理することにより、シリカ表面のシラノール基が図3のように、 $(CH_3)_2Si$ 基（トリメチルシリル基）と結合するため、シリカ粒子の表面がこの嵩高いトリメチルシリル基で覆われ

ることとなる。そのためシリカ同士は、この嵩高いトリメチルシリル基の立体障害等のために互いに反発し合って凝集しなくなると考えられる。

【0020】そこで、シリカをヘキサメチルジシラザンで処理したものを磁性トナーに添加することにより、磁性トナー表面にはシリカ同士が凝集しないひとつひとつのヘキサメチルジシラザン処理がほどこされたシリカ2が表面を均一に覆うこととなり、磁性トナー粒子Tの表面性がよくなり流動性が上がるものと考えられる。この様子を模式的に図2(b)に示した。尚、疎水化度の目安は、疎水性シリカを完全に濡らすのに必要なメタノールの量で表すが、疎水性シリカR972の場合は約40で、本願発明に係るヘキサメチルジシラザン処理したシリカの場合は約8.0である。

【0021】

【実施例】本発明に係る磁性トナーは、以下の表1に示すように結着樹脂のポリエステル樹脂とスチレン-アクリル系共重合体及びシリカの組成比を変えた3つのA、B、Cに分け、さらに各々を疎水性シリカ又はヘキサメチルジシラザン処理のシリカのどちらを添加したかで2つに区分した。さらに、ポリエステル樹脂を全く含まない例を1例設け、以下詳述するように合計7つの磁性トナーを調製した。表1の磁性トナーの組成成分は、すべて重量%で示してある。また、ポリエステル樹脂としては、酸価が3、ガラス転移温度62℃、軟化点120℃の非線状ポリエステル樹脂を使用した。スチレン-アクリル系共重合体としては重量平均分子量 21×10^4 、数平均分子量 1.4×10^4 のスチレン-n-ブチルメタクリレート共重合体を使用した。磁性粉としては戸田工業社製のマグネタイトのEPT500を用い、荷電制御剤としては負帯電性の含Crアゾ染料を使用した。疎水性シリカには、日本アエロジル社製のR972を用い、ヘキサメチルジシラザン処理に使用するシリカは、同じく日本アエロジル社製のアエロジル#130を使用している。

【0022】

【表1】

磁力を150G、スリーブに印加するバイアス電圧を-530v、現像ギャップを0（スリーブとベルトを接触させている）、スリーブ状のトナー層の厚さを0.2mmとして、コロナ転写後、加熱ロールの表面温度190℃、ロール間線圧1Kg/cmで熱ロール定着を行った。

【0027】上記条件で、表1に示す組成で調製した7種の磁性トナーを実際に画像形成に用い、各々の磁性ト*

*ナーを使用した場合の画質の評価を行った。この結果を表2に示した。尚、表2の画像評価では、○を良好、△を普通、×を不可の意味で使用している。また、高温高温テストは、室温35℃、相対湿度85%の条件で現像を行ったものである。

【0028】

【表2】

磁性トナー の区分	画像濃度	カブリ	見掛密度	安息角 (度)	高温高温 テスト	
A	1	1. 3 9	○	0. 6 5	4 2	○
	2	0. 9 8	○	0. 5 3	4 7	×
B	3	1. 4 0	○	0. 6 7	4 0	○
	4	1. 0 5	○	0. 5 5	4 5	△
C	5	1. 4 2	○	0. 7 1	3 8	○
	6	1. 1 2	×	0. 5 9	4 3	○
	7	1. 1 5	×	0. 6 0	4 2	×

【0029】表2からA、B、Cとも画質濃度は、HMDS処理シリカを添加した方が、疎水性シリカR972を添加したものより高いことが分かる。さらに実際に必要とされる画像濃度は一般に1.3以上であるため、本実施例においては本発明に係る磁性トナー（1）、

（3）、（5）だけが実用範囲内に入っていることが分かる。カブリの発生状況はCの磁性トナー（6）と（7）のみが不可であった。また、見掛密度はいずれもHMDS処理シリカを添加した場合が高くなっていることが分かる。さらに、流動性の目安である安息角も、A、B、Cを通してHMDS処理シリカを添加した場合の方が、疎水性シリカR972を添加した場合よりも小さくなっており流動性が高くなっていることが分かる。また、HMDS処理シリカ又は疎水性シリカR972のいずれを添加した場合でも、添加量が増加するにしたがって安息角が減少し、磁性トナー全体の流動性が向上することが裏づけられた。

【0030】高温高温テストでは、A、B、CともHMDS処理シリカを添加した場合には結果は良好であるが、疎水性シリカR972を添加した場合は、添加濃度を1.0重量部にしたCで良好となることが分かる。さらに、結着樹脂としてスチレン-アクリル系共重合体のみを使用し、未処理シリカを添加した磁性トナー（7）では、画像濃度、カブリ、見掛密度、高温高温テスト等

の項目で良好な結果が得られなかったことが分かる。従って、以上の結果から本発明に係る小粒径の磁性トナーは、従来の磁性トナーに比べて、トナー粒子の表面性及び流動性が良好な画質上優れたものであると言える。

【0031】

【発明の効果】本発明に係る磁性トナーでは、結着樹脂として非線状のポリエステル樹脂を使用し、さらにHMDS処理シリカを添加しているために、従来の結着樹脂としてポリエステル樹脂を用いない場合や疎水性シリカR972を添加する場合等よりも、磁性トナーの表面性及び流動性の両面で大幅に改善されている。従って、本発明に係る磁性トナーを使用することによって、特にフイード現像法等の小粒径の磁性トナーを使用する場合は、カブリを発生させずに画像濃度を維持しながら、使用環境にも影響されにくい高画質の画像形成を達成することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】疎水性シリカ表面の疎水基の結合を模式的に示した説明図。

【図2】磁性トナー粒子表面を凝集したシリカの塊が覆っていることを模式的に示す説明図（a）。磁性トナー表面を凝集しないHMDS処理シリカが覆っていることを模式的に示す説明図（b）。

【図3】シリカ表面がヘキサメチルジシラザンで疎水化

磁性トナー の組成成分	調整した磁性トナーの区分						
	A		B		C		7
	1	2	3	4	5	6	
ポリエステル樹脂 (酸価3)	45	45	30	30	10	10	0
スチレン-n-ブチ ルメタクリレート	0	0	15	15	35	35	45
マグネタイト	50	50	50	50	50	50	50
ポリプロピレン	3	3	3	3	3	3	3
荷電制御剤	2	2	2	2	2	2	2
HMDS処理シリカ	0.3	—	0.7	—	1.0	—	未処理 シリカ
疎水性シリカ	—	0.3	—	0.7	—	1.0	

尚、上記表1よりポリエステル樹脂とスチレン-アクリル系共重合体の混合比は結着樹脂量全体に対して、A群がポリエステル樹脂100重量%、B群がポリエステル樹脂約67重量%（スチレン-アクリル系共重合体が約37重量%）、C群がポリエステル樹脂約22重量%（スチレン-アクリル系共重合体が約78重量%）になっている。磁性トナー（7）では、スチレン-アクリル系共重合体が100重量%である。

【0023】上記磁性トナーは、表1の組成比で次のようにして調整した。Aの磁性トナーの調整には、ポリエステル樹脂を45重量%、マグネタイト（戸田工業社製EPT500）を50重量%、ポリプロピレン（三洋化成社製ビスコール550P）を3重量%、負帯電型含Crアゾ染料を2重量%を配合し、乾式混合した。その後加熱混練し、冷却固化させた後粉碎して分級した。得られたAのトナーを二分し、一方の磁性トナーに、ヘキサメチルジシラザンによる疎水化処理を施したシリカを磁性トナー100重量部に対して0.3重量部を添加して、磁性トナー（1）とした。さらに、もう一方に疎水性シリカ（日本アエロジル社製R972）を磁性トナー100重量部に対して0.3重量部を添加して磁性トナー（2）とした。

【0024】ヘキサメチルジシラザンによる疎水化処理は次のようにして行った。フラスコの内容物を攪拌できるように攪拌羽根を取りつけた5リットルの四つ口フラスコに、窒素ガスを流しながら200gのシリカ（日本アエロジル社製アエロジル#130）を入れ、オイルバスで内容物の温度を150℃に保ちながら、ヘキサメチ

ルジシラザンの20%のn-ヘキサン溶液50gを3時間かけてゆっくり滴下しながら攪拌した。滴下後さらに2時間攪拌してn-ヘキサンを完全に揮発させ、内容物を乾燥してヘキサメチルジシラザン処理を施したシリカ（以下、HMDS処理シリカと呼ぶ）を調整した。

【0025】Bの磁性トナーは、表1に示すようにポリエステル樹脂とスチレン-アクリル系共重合体の配合比だけ変えて、Aと同一の製造方法で調整した。調整した磁性トナーをさらに二分して、一方にHMDS処理シリカを0.7重量部添加して磁性トナー（3）とし、一方に疎水性シリカR972を0.7重量部添加して磁性トナー（4）とした。Cの磁性トナーも、Bの磁性トナーと同様に表1に示す組成量にしたがって調製し、得られた磁性トナーの一方にHMDS処理シリカを1.0重量部添加して磁性トナー（5）とし、一方に疎水性シリカR972を1.0重量部添加して磁性トナー（6）とした。また、磁性トナー（7）は、結着樹脂としてスチレン-アクリル樹脂のみを使用してAの磁性トナーと同一の方法で調製し、これにHMDS処理を施さないシリカ（日本アエロジル社製アエロジル#130）を磁性トナー100重量部に対して1.0重量部添加したものである。

【0026】上記磁性トナーは小粒径の磁性トナーであるため、フィード現像法に有効である。そこで、本実施例では下記に述べる条件でフィード現像法に使用した。作像条件は、負帯電性のOPCベルト（表面電位は-650V）の周速を60mm/sec、現像スリーブは直径20mm、内蔵マグネットを40極、スリーブ上での

11

12

処理されてHMDS処理シリカになる様子を模式的に示した説明図。

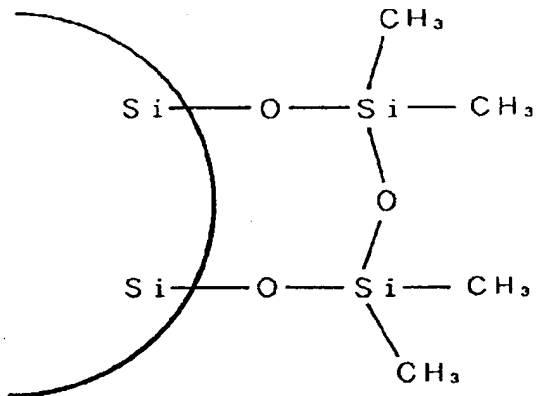
【符号の説明】

1 凝集したシリカ

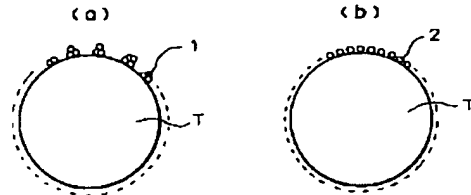
2 ヘキサメチルジシラザンで疎水処理したシリカ

T 磁性トナー粒子

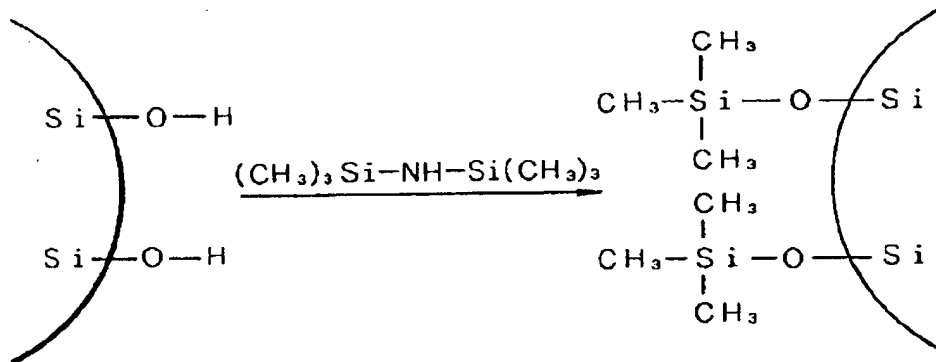
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 3 G 9/08

技術表示箇所

3 3 1

3 7 1

3 7 5

